

TRANSLATION (P/4169-3-4-5-6):

(19) Federal Republic of Germany

(11) Offenlegungsschrift DT 23 45 460 A1

(21) File No.: P 23 45 460.6

(22) Application Date: September 8, 1973

(43) Early Disclosure Date: March 20, 1975

(51) Intl. Cl.²: C 08 1, 67-02

(30) Convention Priority Data:

(32) (33) (31) --

(54) Title:

POLYESTER MOLDING COMPOUNDS WITH
IMPROVED ANTIFRICTION PROPERTIES

(71) Applicant(s): BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72) Inventor(s): Seydl, Wolfgang, Dipl.-Chem.-Dr
6710 Frankenthal

Strickle, Erich
6800 Mannheim

BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

Our Reference: O.Z. 30 093 Ks/Wil

6700 Ludwigshafen, September 6, 1973

POLYESTER MOLDING COMPOUNDS WITH IMPROVED ANTIFRICTION PROPERTIES

The invention concerns molding compounds based on polybutylene terephthalate.

Of the linear aromatic polyesters that can be thermoplastically worked, polybutylene terephthalate, the polyester derived from terephthalic acid and 1,4-butanediol, is becoming increasingly important due to its trouble-free processability.

The injection molding of this polyester yields highly crystalline, dimensionally stable molded parts at low molding temperatures of 30-60°C in rapid cycle sequence. Due to the high crystallization rate even at low temperatures, no problems occur with respect to the removal of the parts from the molds. In addition, the dimensional stability of polybutylene terephthalate injection-molded parts is very good even at temperatures near and far above the glass-transition temperature of polybutylene terephthalate. Besides these advantages, injection-molded parts produced from polybutylene terephthalate are distinguished by their outstanding mechanical properties. Due to its high toughness, strength, and stiffness, polybutylene terephthalate has a wide variety of industrial applications, e.g., in the production of antifriction parts, such as radial and axial bearings, gears, clutch components, packing strips, and rollers.

However, the friction and wear behavior of antifriction parts made of polybutylene terephthalate is still unsatisfactory in many respects. Specifically, polybutylene terephthalate experiences strong wear when it slides on steel. In addition, these antifriction parts exhibit

"stick-slip" effects, i.e., their use is accompanied by considerable squeaking and creaking noises due to high and constantly changing coefficients of static and sliding friction, which leads to considerable annoyance and precludes the use of antifriction parts of this type.

The objective of the invention is to develop molding compounds based on polybutylene terephthalate, which have improved antifriction properties compared to pure polybutylene terephthalate, especially higher resistance to sliding wear. Low-friction materials produced from the molding compounds must not exhibit noise-producing "stick-slip" behavior and must have more or less the same good processability and mechanical properties of the unmodified polybutylene terephthalate.

In accordance with the invention, this objective is achieved with molding compounds based on polybutylene terephthalate that contain 0.5 to 20 wt.% graphite, based on the total weight of the molding compounds.

It was surprising that the sliding friction properties and especially the resistance to sliding wear of polybutylene terephthalate are significantly improved by combining this polyester with graphite, namely, because the sliding friction behavior of plastics depends on many conditions and influencing variables. Practically no predictions are possible for the antifriction properties of a new material and the effectiveness of additives, especially with respect to resistance to wear. Friction and wear phenomena are very complex processes, especially since the wear rate and coefficient of friction are not constants, but rather depend on a number of factors, such as the hardness of the friction bearing material, the surface properties of the antifriction parts, the average surface pressure of the bearing, the temperature, the distance over which the sliding friction occurs, the speed, etc. It was also surprising that polybutylene terephthalate molding compounds that contain only 2-4 wt.% graphite already result in significant improvement of

wear resistance compared to unmodified polybutylene terephthalate molding compounds, whereas molding compounds with a higher graphite content result in only a slightly greater improvement of the wear resistance.

The principal ingredient of the molding compounds of the invention is polybutylene terephthalate, which is contained in amounts of 80 to 99.5 wt.%. Polybutylene terephthalate is commercially available. It is produced, for example, by transesterification and subsequent condensation polymerization of alkyl terephthalates derived from alcohols with 1 to 8 carbon atoms, preferably dimethyl terephthalate, with 1,4-butanediol. The molding compounds of the invention contain a polybutylene terephthalate that has a relative viscosity of 1.3-1.8 and preferably 1.5-1.7. The relative viscosity was determined in 0.5% solution at a temperature of 25°C in a mixture (3 : 2 by weight) of phenol/*o*-dichlorobenzene.

It is also possible to use a polybutylene terephthalate that is slightly modified with other dicarboxylic acids or alcohols. Examples of possible modifiers are aliphatic, alicyclic, or aromatic dicarboxylic acids, such as adipic acid, azelaic acid, dodecanedioic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, or isophthalic acid. Aliphatic and alicyclic glycols are especially suitable as alcoholic modifying components, e.g., ethylene glycol, propylene glycol, hexamethylene glycol or 1,4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane. In individual cases, it may also be useful to condense small amounts of trifunctional and polyfunctional crosslinking agents, e.g., trimethylolpropane or trimesic acid, into the polybutylene terephthalate. The modifiers are used in amounts up to 20 mole%.

The molding compounds of the invention may also contain other additives in the usual amounts, such as reinforcements and fillers, e.g., glass fibers, glass spheres, asbestos, chalk, and lime, as well as dyes, antistatic agents, pigments, thermal stabilizers, antioxidants, and

processing aids that ensure trouble-free extrusion and injection molding.

The molding compounds of the invention contain 0.5 to 20 wt.% graphite, and preferably 1-10 wt.%. The particle size of the graphite is 5-1,000 μm , and preferably 30-600 μm .

The molding compounds of the invention are produced by intensive mixing of polybutylene terephthalate and graphite. The temperatures at which the components are mixed are generally above the melting point of polybutylene terephthalate. Equipment customarily used in plastics processing, such as extruders and kneaders, are suitable for producing the mixtures. Preferably, granulated polybutylene terephthalate and graphite are first mixed dry, and then the still nonhomogeneous mixture is introduced into an extruder, in which it is melted and homogenized. The homogeneous mixture is then extruded into a water bath and granulated.

The molding compounds produced in accordance with the invention are used for the production of antifriction materials. Within the context of the present invention, antifriction materials are understood to mean materials suitable for the production of, for example, radial and axial bearings, gears, clutch parts, packing strips, rollers, cam plates, and plate cams. The antifriction materials produced from the molding compounds of the invention are distinguished above all by significantly greater resistance to sliding wear than antifriction materials produced from unmodified polybutylene terephthalate. Moreover, the wear of these materials is largely independent of the roughness of the antifriction parts and of the temperature at which they are used over a large range. "Stick-slip" behavior does not occur. In addition, antifriction parts made of the molding compounds of the invention are characterized by good emergency running properties, low maintenance expense and thus high operating reliability.

In addition to their good dry running properties, another advantage of the friction bearing materials of the invention consists in their good corrosion resistance and chemical resistance,

especially to conventional lubricating greases, oils, and organic solvents. The materials are also especially well suited for use as antifriction parts in the presence of moisture and water, since no swelling occurs due to their low water absorption which is practically negligible.

Additional significant advantages of the antifriction materials of the invention with respect to possible applications are the outstanding mechanical properties and trouble-free processability in injection molding. These materials are thus extremely well suited for the production of high-grade friction bearings, spur gears, and helical gears, packing strips, track rollers, cable pulleys, roller bearing cages, and other antifriction parts.

The invention is explained in greater detail by the following examples. The polybutylene terephthalate relative viscosities specified in the examples were determined in 0.5% solution at 25°C in a mixture (3 : 2 by weight) of phenol/*o*-dichlorobenzene. The parts given in the examples are parts by weight.

Example 1

3,000 g of granulated polybutylene terephthalate with a relative viscosity of 1.635 are intensively mixed dry with 90 g of graphite with a particle size of 30-160 μm , introduced into an extruder, and then melted and homogenized in the extruder at a temperature of 260°C. The homogeneous mixture is extruded into a water bath in the form of strands 2.5 mm thick, and granulated. The granulated material is dried well and injection-molded under optimum processing conditions to produce finely crystalline test specimens, from which pins are producing by machining to allow measurement of the antifriction and wear behavior. The antifriction and wear behavior is determined according to the test conditions specified in the journal "Kunststoffe", Vol. 59 (1969), pp. 45-50. The antifriction behavior was determined

under dry running conditions (technically dry). The part in frictional contact with the pins was a steel disk. The following data applied to the tests:

- Steel disk made of 16 MnCr 5 (material no. 1.7131 in accordance with DIN 17 007)

Mean depth of roughness of the steel contact surface: $R_v < 0.5 \mu\text{m}$

Rockwell hardness of the steel contact surface $HR_c = 52$ to 56

Mean surface pressure $p = 85 \text{ kp/cm}^2$

Sliding speed $v = 0.5 \text{ m/s}$

Contact surface temperature ϑ_f : ca. 40°C

A coefficient of sliding friction of $\mu = 0.45$ and a sliding wear rate of $\Delta s = 5 \mu\text{m/km}$ were determined under these test conditions.

Examples 2 to 4

Varying amounts of graphite are incorporated in polybutylene terephthalate by the procedure described in Example 1. The antifriction properties are tested under the conditions specified in Example 1. The composition of the molding compounds and the sliding wear rate and coefficient of sliding friction determined for test specimens made of these molding compounds are compiled in the table.

TABLE

Example	Composition of the molding compound		Antifriction properties	
	polybutylene terephthalate (parts)	graphite (parts)	coefficient of sliding friction $\mu_M [-]$	sliding wear rate $\Delta s [\mu\text{m/km}]$
1	97.3	2.7	0.45	5
2	95.3	4.7	0.47	3.6
3	93.1	6.9	0.47	3.0
4	90.9	9.1	0.42	4.5
Comparative example	100	—	0.37	45

CLAIMS

1. Molding compounds based on polybutylene terephthalate, characterized by the fact that they contain 0.5 to 20 wt.% graphite, based on the total weight of the molding compounds.
2. Use of the molding compounds in accordance with Claim 1 to produce antifriction materials.

BASF Aktiengesellschaft

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 67-02

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 45 460 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 45 460

⑫

Aktenzeichen:

P 23 45 460.6

⑬

Anmeldetag:

8. 9. 73

⑭

Offenlegungstag:

20. 3. 75

⑳

Unionspriorität:

①

②

③

⑤

Bezeichnung:

Polyester-Formmassen mit verbesserten Gleiteigenschaften

⑦

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑧

Erfinder:

Seydl, Wolfgang, Dipl.-Chem.Dr., 6710 Frankenthal; Strickle, Erich, 6800 Mannheim

ORIGINAL INSPECTED

④ 3. 75 509 812/927

4/80

DT 23 45 460 A1

Unser Zeichen: O.Z. 30 093 Ks/W11
6700 Ludwigshafen, 6.9.1973

Polyester-Formmassen mit verbesserten Gleiteigenschaften

Die Erfindung betrifft Formmassen auf der Basis von Polybutylenterephthalat.

Von den linearen aromatischen Polyestern, die thermoplastisch verarbeitbar sind, gewinnt Polybutylenterephthalat, der Polyester aus Terephthalsäure und Butandiol-1,4, infolge seiner problemlosen Verarbeitbarkeit eine immer größere Bedeutung.

Die Spritzgußverarbeitung dieses Polyesters liefert bei niedrigen Formtemperaturen von 30 bis 60°C in rascher Zyklusfolge hochkristalline, dimensionsstabile Formteile. Infolge der großen Kristallisationsgeschwindigkeit auch bei niedrigen Temperaturen treten keine Schwierigkeiten bei der Entformung der Teile auf. Die Formstabilität von Polybutylenterephthalat-Spritzgußteilen ist zudem auch bei Temperaturen um und weit oberhalb der Glas-temperatur des Polybutylenterephthalats sehr gut. Neben diesen Vorteilen zeichnen sich die aus Polybutylenterephthalat hergestellten Spritzgußteile durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Aufgrund der großen Zähigkeit, Festigkeit und Steifigkeit ergeben sich für Polybutylenterephthalat Anwendungsmöglichkeiten auf den verschiedensten technischen Gebieten, z. B. zur Herstellung von Gleitelementen, wie Quer- und Längslagern, Zahnrädern, Kupplungselementen, Dichtleisten und Rollen.

Das Reib- und Verschleißverhalten von Gleitelementen aus Polybutylenterephthalat befriedigt jedoch in vieler Hinsicht noch nicht. Polybutylenterephthalat verschleißt nämlich beim Gleiten auf Stahl sehr stark. Zudem zeigen diese Gleitelemente "Stick-Slip"-Effekte, d. h. es treten bei der Anwendung in erheblichem Umfang quietschende und knarrende Geräusche durch hohe und stetig wechselnde Haft- und Gleitreibwerte auf, was zu einer erheblichen Belästigung führt und dem Einsatz solcher Gleitelemente entgegensteht.

Aufgabe der Erfindung ist es, Formmassen auf Basis von Polybutylenterephthalat zu schaffen, die gegenüber reinem Polybutylenterephthalat verbesserte Gleiteigenschaften, vor allem eine höhere Gleitverschleißfestigkeit haben. Aus den Formmassen hergestellte Gleitwerkstoffe sollen kein geräuschverursachendes "Stick-Slip"-Verhalten zeigen und in ihren verarbeitungstechnischen und mechanischen Eigenschaften dem nicht modifizierten Polybutylenterephthalat möglichst weitgehend entsprechen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Formmassen auf der Basis von Polybutylenterephthalat, wenn sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, 0,5 bis 20 Gew.% Graphit enthalten.

Es war überraschend, daß die Gleitreibungseigenschaften und insbesondere die Gleitverschleißfestigkeit des Polybutylenterephthalats durch die Kombination dieses Polyesters mit Graphit wesentlich verbessert werden, weil nämlich das Gleitreibungsverhalten der Kunststoffe von vielen Bedingungen und Einflußgrößen abhängig ist. Über die Gleiteigenschaften eines neuen Werkstoffes und über die Wirksamkeit von Zusätzen, vor allem auf die Verschleißfestigkeit, sind praktisch keine Voraussagen möglich. Reibungs- und Verschleißphänomene sind sehr komplexe Vorgänge, zumal Verschleißrate und Reibungskoeffizient keine Konstanten sind. Sie hängen vielmehr von einer Reihe von Faktoren ab, wie etwa der Härte des Gleitlagerwerkstoffs, der Oberflächenbeschaffenheit des Gleitpartners, von dem mittleren Flächendruck des Lagers, der Temperatur, der zurückgelegten Gleitstrecke, der Geschwindigkeit, u. a. Überraschend war weiterhin, daß durch Polybutylenterephthalat-Formmassen, die nur 2 bis 4 Gew.% Graphit enthalten, bereits eine wesentliche Verbesserung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu nicht modifizierten Polybutylenterephthalat-Formmassen erreicht wird, während bei Formmassen mit einem höheren Graphit-Anteil die Verschleißfestigkeit nur noch geringfügig verbessert wird.

Der Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Formmassen ist Polybutylenterephthalat. Es ist in der Formmasse zu 80 bis 99,5 Gew.% enthalten. Polybutylenterephthalat ist im Handel erhältlich.

Es wird beispielsweise durch Umesterung und anschließende Polykondensation von Terephthalsäurealkylestern, die sich von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Dimethylterephthalat, mit Butandiol-1,4 hergestellt. Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten ein Polybutylenterephthalat, das eine relative Viskosität von 1,3 bis 1,8, vorzugsweise von 1,5 bis 1,7 aufweist. Die relative Viskosität wurde in 0,5%iger Lösung bei einer Temperatur von 25°C in einem Phenol/o-Dichlorbenzol-Gemisch im Gewichtsverhältnis 3 : 2 bestimmt.

Man kann auch ein Polybutylenterephthalat einsetzen, das in geringem Umfang mit anderen Dicarbonsäuren oder Alkoholen modifiziert ist. Als Modifizierungsmittel kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren in Frage, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Cyclohexandicarbonsäure oder Isophthalsäure. Als alkoholische Modifizierungskomponenten eignen sich besonders aliphatische und cycloaliphatische Glykole, z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Hexamethylenglykol oder 1,4-Bis-hydroxy-methyl-cyclohexan. In einzelnen Fällen kann es auch zweckmäßig sein, geringe Mengen tri- und multifunktionaler Vernetzersubstanzen wie Trimethylolpropan oder Trimesinsäure in das Polybutylenterephthalat einzukondensieren. Die Modifizierungsmittel werden in Mengen bis zu 20 Mol% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch weitere Zusätze, wie Verstärkungsmittel und Füllstoffe, z. B. Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Kreide und Kalk, sowie Farbstoffe, Antistatika, Pigmente, Stabilisatoren gegen thermische und thermooxidative Schädigung sowie Verarbeitungshilfsmittel, die ein störungsfreies Extrudieren und Spritzgießen gewährleisten, in den üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% Graphit. Die Korngröße des Graphits liegt zwischen 5 und 1000, vorzugsweise zwischen 30 und 600 µm.

Die erfindungsgemäßen Formmassen aus Polybutylenterephthalat und Graphit werden durch intensives Mischen der Komponenten her-

gestellt. Die Temperaturen, bei denen die Komponenten gemischt werden, liegen im allgemeinen oberhalb des Schmelzpunktes des Polybutylenterephthalats. Für die Herstellung der Mischungen eignen sich die in der Kunststofftechnik gebräuchlichen Vorrichtungen, wie Extruder und Knetter. Vorzugsweise mischt man granulatförmiges Polybutylenterephthalat zunächst trocken mit Graphit, bringt das noch inhomogene Gemisch in einen Extruder ein, in dem es aufgeschmolzen und homogenisiert wird. Die homogene Mischung wird anschließend in ein Wasserbad ausgepreßt und granuliert.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen werden zur Herstellung von Gleitwerkstoffen verwendet. Unter Gleitwerkstoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen beispielsweise Quer- und Längslager, Zahnräder, Kupplungselemente, Dichtleisten, Rollen, Nocken- und Steuerscheiben verstanden werden. Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Gleitwerkstoffe zeichnen sich vor allem durch eine im Vergleich zu Gleitwerkstoffen, die aus nichtmodifiziertem Polybutylenterephthalat hergestellt werden, wesentlich höhere Gleitverschleißfestigkeit aus. Der Verschleiß ist zudem über einen großen Bereich weitgehend unabhängig von der Rauigkeit des Gleitpartners und von der Gebrauchstemperatur. "Stick-Slip"-Verhalten tritt nicht auf. Gleitelemente aus den erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich weiterhin durch gute Notlaufeigenschaften, geringen Wartungsaufwand und damit hohe Betriebssicherheit aus.

Neben den guten Trockenlaufeigenschaften besteht ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gleitlagerwerkstoffe in ihrer guten Korrosions- und Chemikalienbeständigkeit, besonders auch gegenüber herkömmlichen Schmierfetten, Ölen und organischen Lösungsmitteln. Besonders geeignet sind die Werkstoffe auch zum Einsatz als Gleitelemente in Gegenwart von Feuchtigkeit und Wasser, da infolge der praktisch vernachlässigbar geringen Wasseraufnahme keine Quellung auftritt.

Ein weiterer wesentlicher anwendungstechnischer Vorteil der erfindungsgemäßen Gleitwerkstoffe sind die hervorragenden mechanischen Eigenschaften und die problemlose Verarbeitbarkeit im

Spritzguß. Diese Werkstoffe eignen sich somit ausgezeichnet zur Herstellung hochwertiger Gleitlager, von Stirn- und Schraubenrädern, Kupplungselementen, Dichtleisten, Lauf- und Seilrollen, Wälzlagerkäfigen u. a. Gleitelementen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebene relative Viskosität des Polybutylenterephthalats wurde in 0,5%iger Lösung bei 25°C in einem Phenol/o-Dichlorbenzol-Gemisch im Gewichtsverhältnis 3 : 2 bestimmt. In den Beispielen angegebene Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

3000 g granulatförmiges Polybutylenterephthalat, das eine relative Viskosität von 1,635 hat, werden mit 90 g Graphit einer Korngröße zwischen 30 und 160 µm intensiv trocken gemischt, in einen Extruder eingebracht, darin bei einer Temperatur von 260°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die homogene Mischung wird in Form von 2,5 mm dicken Strängen in ein Wasserbad extrudiert und granuliert. Das Granulat wird gut getrocknet und im Spritzguß unter optimalen Verarbeitungsbedingungen zu feinkristallinen Probekörpern verarbeitet, aus denen spanabhebend Stifte zur Messung des Gleit- und Verschleißverhaltens hergestellt werden. Das Gleit- und Verschleißverhalten wird entsprechend den Prüfbedingungen, die in der Zeitschrift "Kunststoffe", Band 59 (1969), Seiten 45 bis 50, angegeben sind, ermittelt. Das Gleitverhalten wurde im Trockenlauf (technisch trocken) bestimmt. Gleitpartner der Stifte war eine Stahlscheibe. Für die Versuche galten folgende Daten:

Stahlscheibe aus 16 MnCr 5 (Werkstoff-Nr. 1.7131 nach DIN 17 007)

durchschnittliche Rauhtiefe der Stahlgleitfläche: $R_v < 0,5 \mu m$

Rockwellhärte der Stahlgleitfläche $HR_c = 52$ bis 56

mittlerer Flächendruck $p = 85 \text{ kp/cm}^2$

Gleitgeschwindigkeit $v = 0,5 \text{ m/sec}$

Gleitflächentemperatur $\vartheta_F \sim 40^\circ C$

Unter diesen Prüfbedingungen wurde ein Gleitreibungskoeffizient von $\mu = 0,45$ und eine Gleitverschleißrate von $\Delta s = 5 \mu\text{m/km}$ ermittelt.

Beispiele 2 bis 4

Entsprechend der in Beispiel 1 geschilderten Arbeitsweise werden unterschiedliche Mengen Graphit in Polybutylenterephthalat eingearbeitet. Die Gleiteigenschaften werden unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen geprüft. In der Tabelle ist die Zusammensetzung der Formmassen sowie die an Prüfkörpern aus den Formmassen ermittelte Gleitverschleißrate und der Gleitreibungskoeffizient zusammengestellt.

Tabelle

Beispiel	Zusammensetzung der Formmasse		Gleiteigenschaften	
	Polybutylen- terephthalat (Teile)	Graphit (Teile)	Gleitrei- bungs- koeffizient $\mu_M [-]$	Gleitver- schleiß- rate $\Delta s [\mu\text{m/km}]$
1	97,3	2,7	0,45	5
2	95,3	4,7	0,47	3,6
3	93,1	6,9	0,47	3,0
4	90,9	9,1	0,42	4,5
Vergleichs- beispiel	100	-	0,37	45

Patentansprüche

1. Formmassen auf der Basis von Polybutylenterephthalat,
dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamt-
gewicht der Formmassen, 0,5 bis 20 Gew.% Graphit enthalten.
2. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung
von Gleitwerkstoffen.

BASF Aktiengesellschaft. *ll*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.